

(6) ~~98947538~~ 9

09/529 192

97/33398 255

D6

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 879 897 A1

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

25.11.1998 Bulletin 1998/48

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C21D 1/38, C21D 9/56

// C23C14/02, C21D1/773

(21) Numéro de dépôt: 98870028.2

(22) Date de dépôt: 11.02.1998

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 11.02.1997 BE 9700125

(71) Demandeur: RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT  
DU GROUPE COCKERILL SAMBRE,  
en abrégé: RD-CS  
4000 Liège (BE)

(72) Inventeurs:

- Vanden Brande, Pierre  
1040 Bruxelles (BE)
- Weymeersch, Alain  
1300 Wavre (BE)
- Harlet, Philippe  
6000 Charleroi (Ransart) (BE)

(74) Mandataire: Callewaert, Jean et al  
Gevers & Vander Haeghen,  
Patent Attorneys,  
Rue de Livourne 7  
1060 Brussels (BE)

(54) Procédé de recuit d'un substrat métallique au défilé

(57) Procédé de recuit d'un substrat métallique au

défilé, notamment d'une tôle d'acier, le recuit étant réalisé au moyen de décharges par plasma.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 879 897 A1

## Description

La présente invention est relative à un procédé de recuit continu d'un substrat métallique au défilé, notamment d'une tôle d'acier.

Les techniques de recuit en continu appliquées actuellement suivant lesquelles les substrats à traiter sont soumis à des températures relativement élevées présentent différents inconvénients.

Ainsi, l'inertie thermique des installations pour la mise en oeuvre de ces procédés connus est très importante. La consommation en gaz réducteur nécessaire pour éviter l'oxydation des substrats est élevée. Il est impossible d'obtenir, par une seule opération de recuit, un état de surface qui soit tel à permettre le dépôt d'une couche ultérieure, de sorte qu'en général une étape supplémentaire de décapage est nécessaire. Etant donné que dans les installations de recuit connues on fait usage de tubes radiants comme moyens de chauffage, ces installations sont d'une taille importante et provoquent, de plus, des coûts d'entretien élevés. Pour le recuit de substrats ferromagnétiques, lorsqu'on fait usage d'un chauffage par induction à moyenne fréquence, on est limité à des températures en dessous de la température de Curie. Enfin, le système de chauffage en moyenne et haute fréquences présente un mauvais rendement énergétique.

Un des buts essentiels de la présente invention consiste à proposer un procédé qui permet de remédier aux inconvénients précités et qui, de plus, permet d'associer, à une étape de recristallisation à haute vitesse et à température appropriée, une préparation de la surface, de sorte que celle-ci permet le dépôt d'une couche ultérieure de finition sans qu'il soit nécessaire de soumettre cette surface à une opération supplémentaire de décapage, par exemple.

A cet effet, suivant l'invention, on réalise le recuit au moyen de décharges par plasma.

Avantageusement, ce recuit est effectué à une pression comprise entre  $10^{-4}$  et 100 Torr.

Plus particulièrement, suivant l'invention, on établit les décharges précitées entre le substrat et une contre-électrode d'une manière telle à dissiper la puissance électrique provenant des décharges dans le substrat.

Suivant une forme de réalisation préférentielle, on réalise le recuit soit en atmosphère réductrice, par exemple en présence d'hydrogène, de méthane, d'un mélange azote-hydrogène ou encore d'un mélange argon-hydrogène, soit en atmosphère oxydante, soit en atmosphère oxydante suivie d'une atmosphère réductrice.

Suivant une autre forme de réalisation préférentielle du procédé selon l'invention, on fait usage d'une décharge de type magnétron, le substrat étant à la cathode et la pression des gaz pendant le recuit étant comprise entre 0,001 Torr et 1 Torr.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description, donnée ci-après, à titre d'exemple non limitatif, d'une forme de réalisation particulière du procédé suivant l'invention avec référence à la figure unique annexée, qui est une représentation schématique d'une installation pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention.

Dans la description donnée ci-après, les chiffres de référence se rapportent à cette figure.

L'invention concerne, d'une façon générale, un procédé de recuit d'un substrat métallique au défilé qui est de préférence constitué d'une tôle d'acier 1 se déplaçant d'une manière sensiblement continue à travers une chambre de recuit 2 dans laquelle on réalise le recuit au moyen de décharges par plasma.

Cette chambre 2 est constituée d'une enceinte fermée dans laquelle règne une pression qui est généralement comprise entre  $10^{-4}$  et 100 Torr, de préférence inférieure à 10 Torr.

Les décharges sont établies entre la tôle 1, lors de son passage à travers cette chambre 2, et une contre-électrode 3, d'une manière telle à dissiper la puissance électrique provenant des décharges dans cette tôle 1 et ainsi donc à créer le recuit. On obtient ainsi une recristallisation à haute vitesse, ce qui permet d'obtenir des grains relativement fins, par exemple, pour la production d'acier de haute résistance.

Il s'agit donc en fait d'un procédé de pulvérisation cathodique ("sputtering") au cours duquel la tôle est bombardée par des ions en provenance d'un plasma 4 permettant un chauffage rapide et uniforme et, en même temps, un décapage de la surface de celle-ci.

Suivant l'invention, le plasma peut être créé en courant continu, la tôle formant alors la cathode, ou en courant alternatif.

Dans ce dernier cas, on fait usage d'une contre-électrode 3 s'étendant dans la chambre de recuit 2, en regard de la tôle 1, et présentant une surface dirigée vers la tôle dont la superficie est supérieure à celle de la partie de la tôle lui faisant face, afin de maintenir une auto-polarisation négative de cette dernière.

Comme dans le procédé classique de pulvérisation cathodique, la décharge peut éventuellement être réalisée en présence de champs d'induction magnétiques grâce à la présence d'aimants 5 à proximité de la tôle 1 et du côté opposé de celle-ci par rapport à la contre-électrode 3.

Les densités de puissance dissipées par face sur la tôle d'acier 1 sont typiquement comprises entre  $1 \text{ W/cm}^2$  et  $500 \text{ W/cm}^2$ , alors que les vitesses de défilement de cette tôle sont généralement comprises entre  $1 \text{ m/min}$  et  $1500 \text{ m/min}$ .

La montée en température a lieu dans la zone de la tôle où se fait la dissipation de puissance, tandis que la vitesse de montée en température dépend de l'adaptation de la densité de puissance utilisée, de la vitesse de ligne ainsi que

de l'épaisseur de la tôle et de sa capacité calorifique.

Dans certains cas, il peut être utile d'introduire un palier de stabilisation en température dans le cycle de recuit. Ceci peut, par exemple, être obtenu en prévoyant dans la chambre de recuit 2 une zone où la tôle défile librement sous une pression réduite. Il suffit, par exemple, dans un tel cas, de prévoir un compartiment 6 quelque peu isolé de celui où a lieu la création du plasma. A cet égard, il y a lieu de noter qu'à pression réduite, les pertes thermiques par conduction sont limitées et les pertes par radiation peuvent être restituées à la tôle au moyen de réflecteurs ou par des moyens de chauffage d'appoint radiants.

Dans d'autres cas encore, il peut être utile de refroidir la tôle 1, dans la chambre de recuit 2, donc sous pression réduite, par exemple en faisant passer la tôle sur des cylindres de refroidissement 7. Ainsi, toujours dans la chambre de recuit 2, on peut encore, si nécessaire, envisager de revêtir la tôle 1 par un film de finition ou de protection, par exemple, par un procédé de dépôt PVD ("physical vapor deposition"), PECVD ("plasma enhanced chemical vapor deposition") ou encore par un procédé CVD ("Chemical vapor deposition") à l'aide d'un dispositif de dépôt sous vide 8.

La tôle ainsi traitée peut quitter la chambre de recuit 2 à une température compatible avec la fin du procédé métallurgique.

Signalons encore que le recuit peut être réalisé en atmosphère réductrice, par exemple en présence d'hydrogène, de méthane, d'un mélange azote-hydrogène ou encore d'un mélange argon-hydrogène. Si nécessaire, un prénettoyage plasma peut être effectué en atmosphère oxydante, par exemple pour éliminer des huiles présentes après une étape de laminage. Cette atmosphère oxydante peut être formée d'un mélange d'argon-oxygène contenant éventuellement du  $CF_4$  et pourrait être suivie d'une atmosphère réductrice.

Ci-après sont donnés quelques exemples de réalisation pratiques permettant d'illustrer davantage le procédé suivant l'invention.

#### Exemple 1 : Traitement d'une tôle d'acier laminée à froid non revêtue au défile

Vitesse de ligne :	200 m/min.
Largeur de bande :	1000 mm
Epaisseur de bande :	1 mm
Température d'entrée de recuit :	20°C
Température max. de recuit (plateau) :	700°C
Temps de maintien :	30s
Vitesse de refroidissement (jusqu'à 20°C) :	50°C/s

Dans ces conditions, la zone de montée en température était limitée à 10 m de long pour une puissance utile de 10 MW, créant ainsi une vitesse de montée en température de l'ordre de 224°C/s. La zone de maintien en température nécessitait une longueur utile de 100m. Le tôle était disposée en accordéon, ce qui permettait une minimisation des pertes thermiques. Par ailleurs, on a fait usage de cylindres de refroidissement de longueur développée utile de l'ordre de 2,5 m, de sorte qu'il a fallu 20 cylindres pour revenir à la température ambiante. Après le sas de sortie, la tôle a été enroulée sous forme de bobine.

#### Exemple 2 : Traitement d'une tôle de fer blanc

Vitesse de ligne :	800m/min
Largeur de bande :	1000 mm
Epaisseur de bande :	0,18 mm
Température d'entrée de recuit :	20°C
Température max. de recuit (pas de maintien) :	600°C
Vitesse de refroidissement (jusqu'à 20°C) :	6°C/s

Dans ces conditions la zone de montée en température a été limitée à 7 m de long pour une puissance utile de 10 MW, créant ainsi une vitesse de montée en température de l'ordre de 1200°C/s. La tôle a subi un refroidissement de 600°C à 420°C à une vitesse de 6°C/s, ce qui a nécessité un refroidissement de 400 m. Le refroidissement a été assuré par Jet cooling après le sas de sortie sous atmosphère contrôlée. Ensuite, la tôle a été étamée ou passivée.

**Exemple 3 : Traitement d'une tôle pour galvanisation au trempé**

Vitesse de ligne :	140 m/min
Largeur de bande :	1000 mm
Epaisseur de bande :	1 mm
Température d'entrée de recuit :	20°C
Température max. de recuit (plateau) :	800°C
Temps de maintien :	20s
Vitesse de refroidissement (jusqu'à 500°C) :	100°C/s

Dans ces conditions, la zone de montée en température a été limitée à 7 m. de long pour une puissance utile de 10 MW, créant ainsi une vitesse de montée en température de l'ordre de 260°C/s. La zone de maintien en température nécessitait une longueur utile de 47 m. Aussi, la tôle a été disposée en accordéon pour permettre la minimisation des pertes thermiques. La tôle a subi un refroidissement de 800°C à 500°C à une vitesse de 100°C/s, ce qui a nécessité une longueur utile de refroidissement de 7m sur des cylindres de refroidissement (3 cylindres de 2,5 m de longueur utile développée). Après la sortie de l'installation via le sas, la tôle a été plongée dans un bain de zinc liquide à 490°C, essorée et refroidie.

Une alternative consistait à refroidir la tôle jusqu'à 100°C, ce qui a nécessité 3 cylindres de refroidissement supplémentaires, et à la revêtir immédiatement d'un film de protection ou de finition sans revenir à la pression atmosphérique par évaporation sous vide (par exemple par sputter-évaporation). Après le sas de sortie, la tôle a été SKIN passée, huilée et enroulée.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites ci-dessus et que bien des variantes peuvent être envisagées sans sortir du cadre de la présente invention, notamment en ce qui concerne la création du plasma de recuit, le confinement magnétron qui, à pression relativement élevée, pourrait être omis, la cathode, qui peut être une cathode creuse formée par la tôle se déplaçant en zig-zag ou en accordéon.

Par ailleurs, le procédé n'est pas limité au traitement de tôles d'acier mais peut convenir pour tout autre type de métal nécessitant un recuit associé éventuellement à un traitement de surface.

Une des différences importantes de l'invention par rapport à l'état antérieur de la technique réside dans le type de plasma utilisé pour chauffer la bande métallique à traiter. En effet, dans le procédé suivant l'invention on fait usage de ce qui est communément appelé "plasmas froids" uniformément répartis sur toute la largeur de la bande métallique alors que dans les procédés connus on fait usage soit de plasmas d'arcs caractérisés par des points chauds localisés à la surface de la bande métallique soit des jets de plasma chaud également à action très locale au niveau de la surface à traiter. Cette action très localisée implique donc nécessairement des systèmes de déplacement rapides des points chauds relativement au substrat, c'est-à-dire des systèmes permettant le déplacement des arcs ou des jets de plasma par des moyens indépendants du déplacement de la bande métallique. Ce déplacement des points chauds est généralement indispensable afin de tendre vers une densité de puissance moyenne dissipée par unité de surface constante sur la largeur de la tôle. Un tel problème ne se pose pas par le procédé suivant l'invention étant donné que la densité de puissance dissipée à la tôle est uniformément répartie sur toute la largeur traitée de la bande métallique.

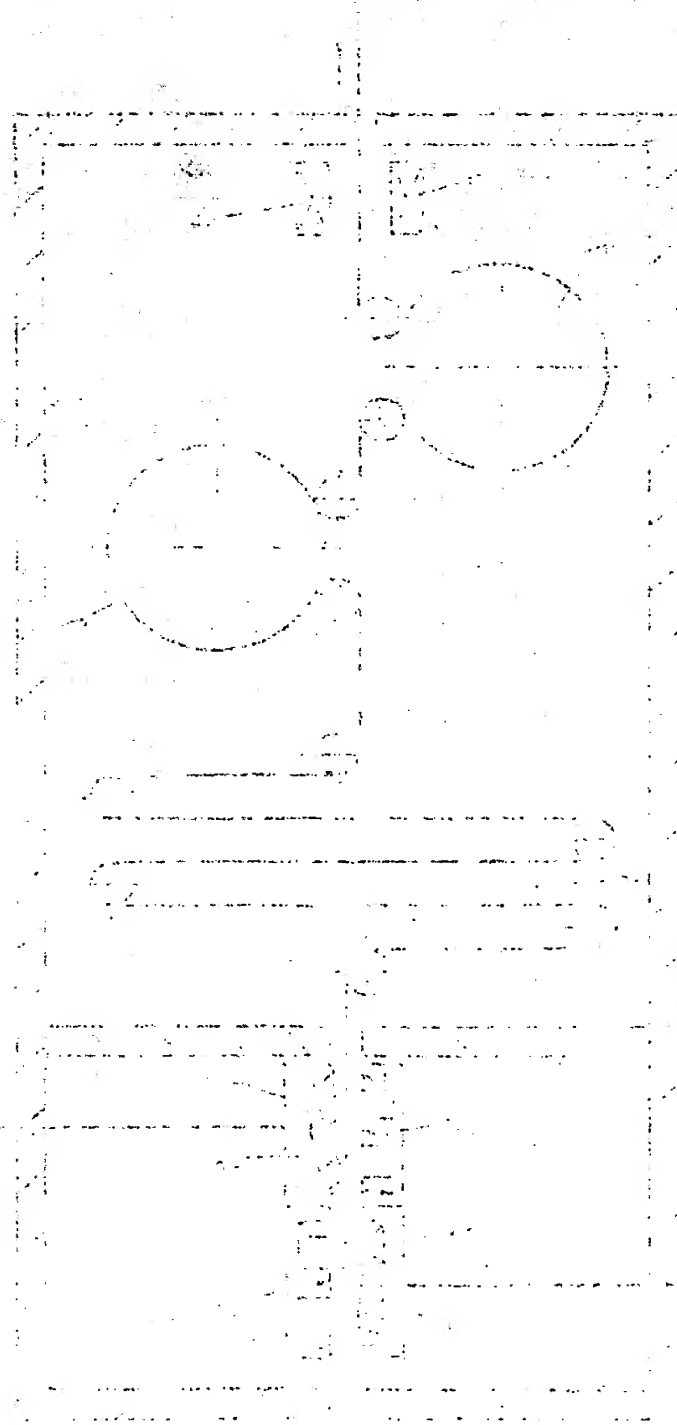
**Revendications**

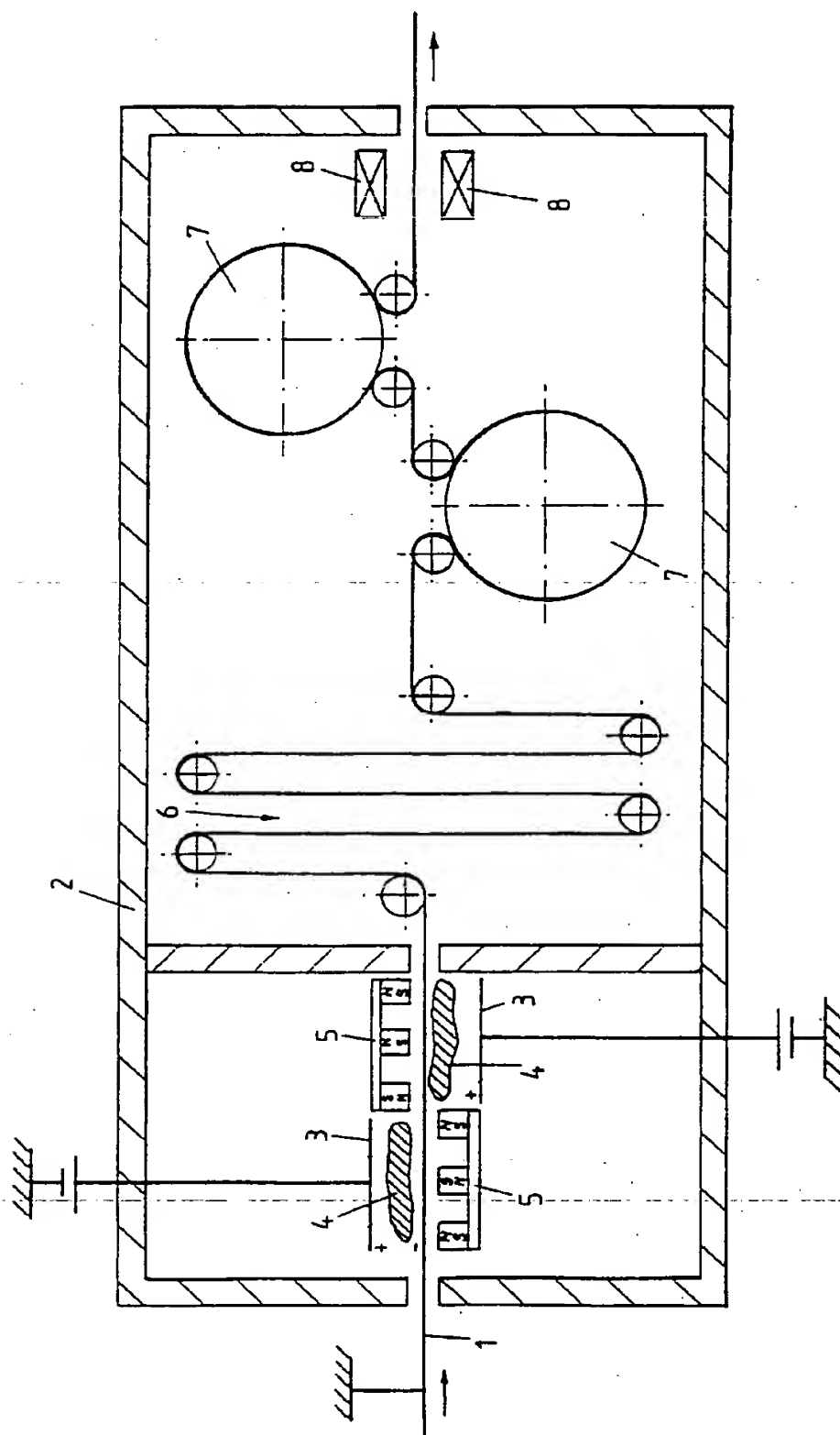
1. Procédé de recuit d'un substrat métallique au défilé, notamment d'une tôle d'acier, caractérisé en ce que l'on réalise le recuit au moyen de décharges par plasma.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue le recuit précité à une pression comprise entre  $10^{-4}$  et 100 Torr, de préférence inférieure à 10 Torr.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on établit les décharges précitées entre le substrat et une contre-électrode d'une manière telle à dissiper la puissance électrique provenant des décharges dans le substrat.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on crée le plasma en courant continu, le substrat formant alors une cathode.
5. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'on crée le plasma en courant alternatif en faisant usage

d'une contre-électrode s'étendant en regard du substrat et présentant, dans un volume déterminé, une surface dirigée vers le substrat, dont la superficie est supérieure à celle de la partie du substrat présente dans ce volume, afin de maintenir une auto-polarisation négative de cette dernière.

- 5 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on réalise les décharges en présence de champs d'induction magnétiques.
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on réalise le recuit soit en atmosphère réductrice, par exemple en présence d'hydrogène, de méthane, d'un mélange azote-hydrogène ou  
10 encore d'un mélange argon-hydrogène, soit en atmosphère oxydante, soit en atmosphère oxydante suivie d'une atmosphère réductrice.
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait défiler le substrat à une vitesse comprise entre 1 m/min et 1500 m/min.
- 15 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on fait usage d'une décharge de type magnétron, le substrat étant à la cathode et la pression étant comprise entre 0,001 et 1 Torr.

BEST AVAILABLE COPY





**BEST AVAILABLE COPY**

SECRET  
OFFICE OF THE SECRETARY OF DEFENSE  
WASHINGTON, D.C. 20301



MEMORANDUM FOR THE SECRETARY OF DEFENSE  
SUBJECT: [Illegible]

[Illegible text block]

[Illegible text block]

[Illegible text block]

[Illegible text block]





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 98 87 0028

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	US 3 146 336 A (D.P. WHITACRE) * colonne 1 - colonne 2; revendication 5; figures *	1	C21D1/38 C21D9/56 //C23C14/02, C21D1/773
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2, no. 85 (C-017), 12 juillet 1978 & JP 53 045612 A (KOBE STEEL LTD), 24 avril 1978, * abrégé *	1	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 4, 31 mai 1995 & JP 07 018465 A (KAWASAKI STEEL CORP.), 20 janvier 1995, * abrégé *	1	
A	EP 0 461 011 A (UGINE ACIERS)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)  C21D C23C
A	EP 0 560 526 A (EL PLASMA LTD)		
A	LU 87 547 A (CENTRE RECH METALLURGIQUE)		
A	DE 37 23 865 A (SANDO IRON WORKS CO)		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 95, no. 1, 28 février 1995 & JP 06 279843 A (NIPPON STEEL CORP.), 4 octobre 1994, * abrégé *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>22 avril 1998</b>	Examineur <b>Mollet, G</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPF FORM 1503 03 82 (P44C02)

BEST AVAILABLE COPY

5

1. *Journal of the American Medical Association*, 1990; 263: 1025-1028.

**ACKNOWLEDGMENTS**

[illegible]

1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26

1. *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.

...the fact that the *in vitro* and *in vivo* results are in good agreement, and that the *in vivo* results are in good agreement with the results of the *in vitro* studies.

1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 26

1. The first step is to identify the problem or question that needs to be answered. This involves understanding the context and the specific requirements of the task.

1. *Chlorophyll a* and *Chlorophyll b* were determined by the method of Arar and Collins (1971) using a Shimadzu 1601 UV-Visible Spectrophotometer. The concentration of chlorophyll was expressed in mg g<sup>-1</sup> of dry weight.

THIS PAGE BEING